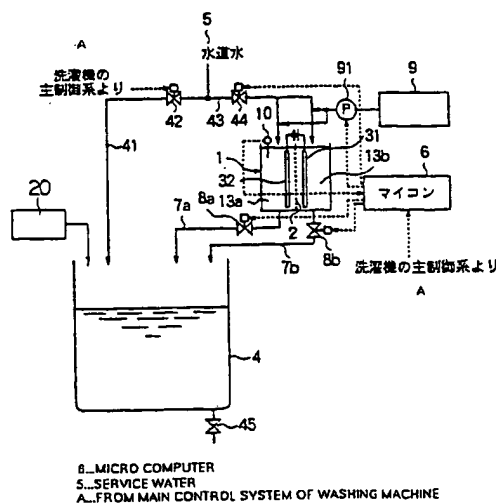




(51) 国際特許分類6 B08B 3/10, D06F 35/00, C11D 7/12		A1	(11) 国際公開番号 WO99/37414
			(43) 国際公開日 1999年7月29日(29.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00242		(74) 代理人 弁理士 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.) 〒101-0051 東京都千代田区神田神保町一丁目22番地 北信ビル2階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1999年1月22日(22.01.99)			
(30) 優先権データ 特願平10/25085 1998年1月22日(22.01.98) JP 特願平10/282767 1998年10月5日(05.10.98) JP		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, MX, US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) ミズ株式会社(MIZ CO., LTD.)(JP/JP) 〒251-0871 神奈川県藤沢市善行一丁目16番5号 Kanagawa, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 佐藤文武(SATO, Fumitake)(JP/JP) 荒井一好(ARAI, Kazuyoshi)(JP/JP) 宮前和博(MIYAMAE, Kazuhiro)(JP/JP) 柳原紀之(YANAGIHARA, Tomoyuki)(JP/JP) 内藤達也(NAITOH, Tatsuya)(JP/JP) 瀬尾知樹(SEO, Tomoki)(JP/JP) 〒251-0871 神奈川県藤沢市善行一丁目16番5号 ミズ株式会社内 Kanagawa, (JP)			

(54) Title: WASHING PROCESS AND WASHING UNIT

(54) 発明の名称 洗浄方法および洗浄装置



(57) Abstract

Materials to be washed are subjected to washing, while softening a washing water containing at least one of carbonate and bicarbonate ions and an alkali metal ion. The washing water before softening is prepared by the electrolysis of an aqueous sodium hydrogencarbonate solution and has a pH of 9.5 or more and an electric conductivity of 150 mS/m or more. The softened washing water has a total hardness of 40 ppm or less.

明 細 書

洗浄方法および洗浄装置

技術分野

本発明は、衣料品、食器類、医療用器具または手洗いなどの洗浄に適した新規な洗浄方法および洗浄装置に関する。

背景技術

衣料品、食器類、医療器具または手洗いなどの洗浄は、従来より薬品や石鹸などの界面活性剤を用いて行われているが、洗濯時の手荒れや被洗浄物への残留による人体に対する安全性、廃水処理後の有害物質の残留等が問題となっている。

そこで、本願出願人は、殺菌洗浄液として電解水を用いるいわゆる無洗剤洗浄方法を先に提案した。これは、電解質を含む水を電気分解して得られるアルカリ性電解水の蛋白質除去作用および酸性電解水の殺菌作用を利用したもので、従来の薬品や界面活性剤に代わるものとして注目されている。

ところで、この種の洗浄剤を洗濯や食器洗浄などの用途に適用する場合、少なくとも従来の界面活性剤に匹敵するか、あるいはそれ以上の洗浄力を備えていることが前提となるが、如何なる物性を制御要因として洗浄剤を設計すべきかを洗浄メカニズムの観点から構築する必要がある。

また、ユーザーが誤って口にしても人体に無害で、また手触しても肌荒れのない安全性や取扱容易性も必要とされる。

さらに、洗濯や食器洗いを終えた後の洗浄剤含有廃水についても、何ら特別の処理を施すことなくそのまま生活環境に排水可能な取り扱い性、すなわち廃水処理性に優れている必要がある。

発明の開示

本発明は、従来の洗浄剤を用いた洗浄方法以上の洗浄力を呈し、安価で、安全性、取扱容易性および廃水処理性に優れた洗浄方法および洗浄装置を提供することを目的とする。

れたカルシウムイオンやマグネシウムイオンは、炭酸イオンや重炭酸イオンと結合し、炭酸カルシウムや重炭酸カルシウムとなって析出する。これにより、洗濯槽内の洗浄液が軟水化されると同時に、クレンザー効果及び吸着効果を発揮する炭酸カルシウム等が生成される。

(2) 本発明に係るアルカリ金属イオンは、アルカリ金属塩を水溶液とすることで得られるが、このアルカリ金属塩としては、洗浄力の向上という観点から、カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩などが例示される。特に、安価かつ入手容易で、しかも安全性および廃水処理性に優れたカリウム塩やナトリウム塩が好ましく、ナトリウム塩が特に好ましい。

本発明に係る炭酸イオンは、アルカリ金属炭酸塩を水溶液とすることで、また重炭酸イオンは、アルカリ重炭酸塩を水溶液とすることでそれぞれ得られるが、アルカリ金属炭酸塩としては、たとえば、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) などが例示され、アルカリ金属重炭酸塩としては、たとえば、炭酸水素カリウム (KHCO_3)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) などが例示される。

上記炭酸イオンおよび重炭酸イオンの少なくとも一方とアルカリ金属イオンとを溶解する溶媒は特に限定されず、各種の水、たとえば、水道水、井戸水、軟水、精製水、純水またはこれらの混合水などを用いることができる。

(3) 本発明において、軟水化前の洗浄液は、pHが8.5～12.0、好ましくは9.5～11.0、さらに好ましくは10.0～11.0である。pHを8.5以上（好ましくは9.5以上、より好ましくは10.0以上）とすることで、カルシウムイオンやマグネシウムイオンと、炭酸イオンや重炭酸イオンとの結合が促進される点で好ましく、pHを12.0以下（好ましくは11.0以下）とすることで、手荒れなどの安全性や廃水処理性に対して好ましいものとなる。

さらに、本発明において、軟水化前の洗浄液のアルカリ金属イオン濃度と炭酸イオン濃度および／または重炭酸イオン濃度は所定範囲にあることが望ましく、こうしたイオン濃度は、間接的に電気伝導度 (EC) によって特定することができる。すなわち、軟水化前の洗浄液の電気伝導度ECは、好ましくは50 mS/m以上、より好ましくは100 mS/m以上、最も好ましくは150 mS/m以

で洗浄力の一層の向上が期待できる。

(6) 本発明において、全硬度を短時間で低下させて洗浄力をさらに向上させるために、上記軟水化されて全硬度が低下した洗浄液に、凝集剤またはキレート剤を添加することがより好ましい。

凝集剤またはキレート剤をこのタイミングで添加することで、全硬度の低下を短時間で達成できるからである。凝集剤としては、たとえば硫酸ナトリウムアルミニウム（ナトリウムミョウバン）などが例示され、キレート剤としてはEDTA、ゼオライトなどが例示される。

また、全硬度を短時間で低下させて洗浄力をさらに向上させるために、上記軟水化されて全硬度が低下した洗浄液に、脂肪酸を添加することが好ましい。脂肪酸をこのタイミングで添加することで、カルシウムイオンやマグネシウムイオンが脂肪酸と結合し、全硬度の低下を短時間で達成できるからである。脂肪酸としてはオレイン酸などが例示される。また石鹸を加えても同様の効果を奏する。

これら凝集剤、キレート剤または脂肪酸を添加するタイミングとしては、特に限定されないが、洗浄液の全硬度が35 ppm以下（好ましくは15 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下）となったときがより好ましい。

(7) 本発明の別の観点によれば、炭酸イオンおよび重炭酸イオンの少なくとも一方とアルカリ金属イオンとを含有する洗浄液を軟水化しながら、被洗浄物を洗浄する手段を有することを特徴とする洗浄装置が提供される。

また、炭酸イオンおよび重炭酸イオンの少なくとも一方とアルカリ金属イオンとを含有する洗浄液を軟水化したのち、この軟水化された洗浄液で被洗浄物を洗浄する手段を有することを特徴とする洗浄装置が提供される。

この場合、前記洗浄液の軟水化を促進する手段をさらに有することがより好ましい。

また、炭酸水素ナトリウム水溶液を電気分解して前記軟水化前の洗浄液とする手段を含むことがより好ましい。

また、前記軟水化される洗浄液の全硬度が35 ppm以下になったのち、凝集剤またはキレート剤を添加する手段を含むことがより好ましい。

前記軟水化される洗浄液の全硬度が35 ppm以下になったのち、脂肪酸を添

ポンプ 9 1 の駆動／停止は、マイコン 6 からの指令信号により実行される。

さらに、陰極室 1 3 a には pH および EC を測定するためのセンサ 1 0 が設けられており、このセンサ 1 0 からの出力信号 (pH 値および EC 値) はマイコン 6 に送出される。

こうした洗濯機においては、まず電磁弁 4 4 を開いて水道水を陰極室 1 3 a および陽極室 1 3 b に供給し、同時にポンプ 9 1 を駆動して陰極室及び陽極室への水道水に電解質を添加する。そして、両電極板 3 1, 3 2 に電圧を印加し、センサ 1 0 で測定される陰極室 1 3 a の電解液の pH 値および EC 値のそれぞれが所定値以上になるまで電解を継続する。

上述したセンサ 1 0 による pH 値および EC 値が所定値以上となったら電圧の印加を停止し、洗濯機のメインマイコンからの指令を待ったうえで、電磁弁 8 a, 8 b を開き、陰極室 1 3 a で生成された陰極側電解液を洗濯槽 4 に供給する。

こうして洗濯槽 4 に洗浄液が自動添加されるので、洗濯物を入れて通常の洗濯を行う。選択後の廃液を捨てる際には、洗濯槽 4 の排水バルブ 4 5 を開くが、その前に電磁弁 8 b を開いて陽極側電解液を洗濯槽 4 内に供給し、洗濯物の殺菌を行うと同時に廃液を中性化するようにしても良い。なお、陽極室 1 3 b で生成された陽極側電解液は、洗濯槽 4 へ供給せずにそのまま貯留しておいても良いし、或いはそのまま廃棄しても良い。

また、これに加えて、洗濯槽 4 内の全硬度を測定する手段を設け (あるいはこれに代えて一定時間の経過を測定するタイマーを設け)、全硬度が所定値に達したら、添加装置 2 0 から凝集剤、キレート剤または脂肪酸を添加しても良い。

次に、本発明の洗浄方法を具体化した実施例に基づいて説明する。

実施例 1

図 1 に示すバッチ式電解装置 1 を用い、水道水 (藤沢市市水道、pH 7. 6、EC 1 7. 5 mS/m、カルシウム硬度 5 5 ppm、全硬度 7 5 ppm、水温 2 3. 4°C) を両電解室 1 3 a、1 3 b にそれぞれ 1 リットル給水後、陰極室 1 3 a および陽極室側 1 3 b のそれぞれに炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) を 3 6 g 添加し、両電極板に 1 5 A の一定電流が流れるように電圧を印加して、3

実施例 1 において、得られた軟水化前洗浄液を 6 時間静置した以外は、実施例 1 と同様の条件とした。得られた軟水化前洗浄液は、 $pH = 10.7$ 、 $EC = 205.0 \text{ mS/m}$ 、カルシウム硬度 40 ppm 、全硬度 60 ppm 、水温 20°C であった。この結果を表 2 に示す。

実施例 4

実施例 1 において、洗濯を開始してから 15 分後に EDTA を 12 g 添加した以外は、実施例 1 と同様の条件とした。なお、洗濯を開始してから 15 分後の槽内液の全硬度は 30 ppm であった。この結果を表 2 に示す。

実施例 5

実施例 1 において、洗濯を開始してから 15 分後にオレイン酸を 15 cc 添加した以外は、実施例 1 と同様の条件とした。なお、洗濯を開始してから 15 分後の槽内液の全硬度は 30 ppm であった。この結果を表 2 に示す。

比較例 1

市販の洗濯用合成洗剤（アタック、花王社製）を用いて、実施例 1 と同じ汚染布を洗濯し、白度および洗浄率を算出した。この結果を表 1 に示す。

また、比較例 1 の合成洗剤を用いて、湿式人工汚染布（（財）洗濯科学協会製）を実施例 1 と同様に洗濯し、洗浄率を算出した。この結果を表 2 に示す。

比較例 2～3

実施例 1 において、電解条件を調節して軟水化前洗浄液の pH と EC とを変えた以外は、実施例 1 と同様の条件とした。この結果を表 2 に示す。

表 2

	軟水化前			軟水化後	洗浄率	備 考
	p H	E C	全硬度	全硬度		
実施例 1	10.7	196.1	60	30	36.5	攪拌
実施例 2	10.5	207.0	60	30	44.4	加熱
実施例 3	10.7	205.0	60	30	39.3	静置
実施例 4	10.7	195.3	60	0	49.0	キレート剤
実施例 5	10.7	196.2	60	-	43.7	脂肪酸
比較例 1	9.4	22.6	60	-	41.7	
比較例 2	8.3	114.5	60	60	27.8	
比較例 3	10.4	48.6	60	50	27.8	

この結果から、本発明の洗浄方法は、市販の合成洗剤と同等もしくはそれ以上の洗浄効果を発揮することが確認された。なお、実施例 1 乃至 5 の洗浄液は、安全性および洗浄後の廃水処理性についても全く問題はなかった。

項 9 または 10 記載の洗浄装置。

12. 前記軟水化前の洗浄液は、pH が 8.5 以上、電気伝導度が 50 mS/m 以上であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の洗浄装置。

13. 炭酸水素ナトリウム水溶液を電気分解して前記軟水化前の洗浄液とする手段を含むことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の洗浄装置。

14. 前記軟水化された洗浄液は、全硬度が 35 ppm 以下であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の洗浄装置。

15. 前記軟水化される洗浄液の全硬度が 40 ppm 以下になったのち、凝集剤またはキレート剤を添加する手段を含むことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の洗浄装置。

16. 前記軟水化される洗浄液の全硬度が 40 ppm 以下になったのち、脂肪酸を添加する手段を含むことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の洗浄装置。

17. 請求項 9 乃至 16 記載の洗浄装置を含むことを特徴とする洗濯機。

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ B08B3/10, D06F35/00, C11D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ D06F35/00, C02F1/46-1/48, B08B3/00-3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-250079, A (NOF Corp.), 22 September, 1997 (22. 09. 97), Full text (Family: none)	1-17
Y	JP, 63-205196, A (Kankyou Suishitsu Kenkyusho), 24 August, 1988 (24. 08. 88), Full text (Family: none)	2-17
Y	JP, 5-115880, A (Yeda Resarch & Development Co., Ltd.), 14 May, 1993 (14. 05. 93), (Full text) & EP, 503589, B1 & US, 524079, A	4, 6-8, 12-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
19 April, 1999 (19. 04. 99)Date of mailing of the international search report
27 April, 1999 (27. 04. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B08B3/10
D06F35/00
C11D7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ D06F35/00, C02F1/46-1/48
B08B3/00-3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1995年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-250079, A (日本油脂株式会社) 22. 9月. 1997 (22. 02. 97), 全文 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 63-205196, A (環境水質研究所) 24. 8月. 1988 (24. 08. 88), 全文 (ファミリーなし)	2-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 99

国際調査報告の発送日

27.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石田 宏之

3K

9258

電話番号 03-3581-1101 内線 6316